Untersuchungen über den Gasgehalt der Taunusgesteine.

Über die Zersetzung der Ammoniumchromate durch Wärme.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Walter Eichhorn
aus Offenbach a/M.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. März 1912.

ACAD. LABOR. BIBL.

Erlangen 1912.

Druck der Universitätsbuchdruckerei von E. Th. Jacob.

200

Referent: Geh. Rat: Dr. O. Fischer.
Dekan: Geh. Rat: Dr. H. Varnhagen.

Dem Andenken

meines lieben Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543504_0106

Untersuchungen über den Gasgehalt der Taunusgesteine.

Bereits Ende des achtzehnten Jahrhunderts hatte man gefunden, dass die Temperatur der Wiesbadener Thermalquellen, besonders die des Kochbrunnens, erheblich unter dem Siedepunkt des Wassers liegt, und, dass die wallende Bewegung durch Gase verursacht wird, welche mit dem Wasser den Quellen entströmen.

Zu Anfang des vorigen Jahrhunderts wurden diese Gase von Lade (sen.), dann von K. F. W. Kastner und später von Leopold Gmelin untersucht.

Lade (sen.) fand in den Quellgasen des Kochbrunnens 83,3 Volumprozent Kohlensäure und 16,7 Volumprozent „Stickgas", während Kastner einen Gehalt von 54 Volumprozent Kohlensäure und 46 Volumprozent Stickgas feststellte[1]).

Eine Untersuchung der Gase von Leopold Gmelin gemeinsam mit Lade (sen.) zeigte, dass die Analyse von Kastner falsch war. In ziemlicher Übereinstimmung mit dem früheren Resultat von Lade (sen.) fanden sie einen Kohlensäuregehalt von 82,3 % [2]). 1886 veröffent-

---

1) Siehe G. C. W. Rullmann: „Wiesbaden und seine Heilquellen" 1823 S. 144.

2) „Bemerkungen über Wiesbadens Heilquellen" von Leopold Gmelin. Gesellschaft für Naturwissenschaften und Medizin zu Heidelberg 1825.

lichte R. Fresenius, der bereits früher (1849) Untersuchungen über die Gase der Wiesbadener Thermalquellen angestellt hatte[1]), eine neue Untersuchung des Kochbrunnens. Er fand bei der Untersuchung des von Kohlensäure befreiten Gases noch eine geringe Menge von leichtem Kohlenwasserstoffgas. Nach seiner Analyse enthielten 100 ccm Gas von 0° Cel. und 760 mm Barometerstand:

Kohlensäure	88,800 ccm
Stickgas mit einer Spur Sauerstoff	11,147 „
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	0,053 „

Wie später Henrich durch zahlreiche Analysen nachgewiesen hat, beträgt der Gehalt an leichtem Kohlenwasserstoffgas in 100 ccm Gas des Kochbrunnens 0,577 ccm. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff stimmt hierbei genau auf Methan[2]).

Nach gelegentlichen Untersuchungen von H. und R. Fresenius, die jedoch nicht die modernen Methoden der Gasanalyse verwendet haben, hat Henrich seit 1904 neue Untersuchungen über die Wiesbadener Quellen angestellt. Er fand hierbei, das Gas, Wasser und Sinter (Quellabsätze) radioaktiv sind. Es stellte sich darauf die Notwendigkeit heraus die Gase näher zu untersuchen.

Henrich analysierte sie sowohl mit der Bunte Bürette als auch nach den Hempel'schen Methoden. Da inzwischen die Edelgase entdeckt worden waren, so prüfte er auch hierauf und fand, dass sowohl Argon, wie Neon, Radium-Emanation und Helium darin enthalten sind. Die vollständige Analyse für die Gase der drei

---

1) Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1850 S. 177.

2) B. 41. 4205.

Hauptquellen stellt sich nach seinen Untersuchungen wie folgt:

Kochbrunnen. (t = 68,7°.)
Stärkste Quelle.
(750 mm 20° Cel.)

Von KOH Absorbierbares	=	84,8	Vol. Proz.
Sauerstoff	=	0,2	„ „
Stickstoff	=	12,7	„ „
Methan	=	0,6	„ „
Edelgas (incl. Emanation)	=	1,7	„ „

Schützenhofquelle. (t = 49,2°.)
Zweitstärkste Quelle.
(751 mm 20° Cel.)

Von KOH Absorbierbares	=	32,4	Vol. Proz.
Sauerstoff	=	0,2	„ „
Stickstoff	=	62,05	„ „
Methan	=	0,45	„ „
Edelgas (incl. Emanation)	=	4,9	„ „

Adlerquelle. (t = 64,6°).
Drittstärkste Quelle.
(750 mm 20° Cel.)

Von KOH Absorbierbares	=	77,6	Vol. Proz.
Sauerstoff	=	1,2	„ „
Stickstoff	=	18,4	„ „
Methan	=	0,8	„ „
Edelgas (incl. Emanation)	=	2,0	„ „

Es war nun noch von Interesse zu prüfen, woher dieser Gasgehalt kommt. Die Herkunft der Kohlensäure lässt sich natürlich ohne Weiteres nicht entscheiden. Dass Sauerstoff nur in geringer Menge vorhanden ist, hat wohl darin seine Ursache, dass das Eisenoxydulcarbonat des Wassers durch Sauerstoff rasch oxydiert wird und

dadurch der Sauerstoff nach und nach verschwinden muss. Der Stickstoff und die Edelgase dagegen können entweder aus der Tiefe stammen (Magma), oder sie können aus den Gesteinen herrühren, die das Quellwasser durchstreicht und teilweise auch zersetzt. Diese Vermutung hat Henrich auch schon früher ausgesprochen.

Die Wiesbadener Thermalquellen treten aus dem Taunusgebirge aus, das in der Hauptsache aus Serizitschiefern, Rhylliten und Quarziten besteht.

Bei Naurod, in der Nähe Wiesbadens tritt ausserdem Basalt zu Tage.

Henrich (sen.) fand nun, dass alle diese Gesteine, besonders leicht der Basalt, schon in wenigen Tagen durch kaltes kohlensaures Wasser merklich angegriffen werden. Beim Erhitzen bemerkte Henrich (jun.), dass die Gesteine Gase abgeben, die aus Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Helium bestehen[1]). Erhitzte er mit Kaliumbisulfat, so entstand wesentlich mehr Gas.

Henrich hat eine Reihe der genannten Gesteine schon früher untersucht und ich hatte die Aufgabe, diese Versuche zu erweitern und die Natur der einzelnen Bestandteile näher zu ermitteln.

In der Darstellung der Einschlussgase, bin ich im Wesentlichen der Methode von Henrich gefolgt, die der Stickstoffbestimmung nach dem Prinzip von Dumas entlehnt ist.

Das feingepulverte Gemisch von 15 gr Gestein und 30 gr Kaliumbisulfat, wurde in einem Verbrennungsrohr mässig erhitzt. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da hierbei das Kaliumbisulfat sich unter Sauer-

---

1) B. 41. 4208.

stoffbildung zersetzt. Das Rohr war an beiden Seiten zu einer Spitze ausgezogen, um Gummistopfen zu vermeiden. Die eine Seite des Rohres wurde mit einem Kohlensäure-Apparat verbunden. Eine relativ luftfreie Kohlensäure erhielt ich durch 2-stündiges Auskochen des Marmors. Auf der anderen Seite war ein T-Rohr angesetzt, dossen gerader Schenkel mit dickem Schlauch und Ligaturen mit dem Azotometer verbunden war. Das Zweigrohr war an eine gut gehende Wasserstrahlpumpe mit Manometer angeschlossen. Dieser Teil blieb zunächst geschlossen und die Luft im Rohr wurde durch Kohlensäure verdrängt. Dann wurde die Verbindung nach dem Kohlensäureapparat und dem Azotometer hermetisch verschlossen, und das Verbrennungsrohr evacuiert. Nach etwa 5-maliger Wiederholung dieses Prozesses, sammelte sich nach viertelstündigem Durchleiten keine messbare Gasmenge mehr im Azotometer an. Nun wurde mit dem Erhitzen des Gemisches begonnen, und im Allgemeinen war nach einer Stunde die Zersetzung beendet. Es wurde noch solange Kohlensäure durchgeleitet, bis die aufsteigenden Blasen ihre ursprüngliche Grösse wieder erreicht hatten.

Da die grösste Gasmenge, welche ich aus 15 gr Gestein erhielt, 10,43 ccm (Violetter Schiefer) war, und aus anderen Gesteinen aus 15 gr weit weniger Gas entbunden wurde, so war ich genötigt, vor der eigentlichen Untersuchung, eine grössere Menge des betreffenden Gases in mehreren einzelnen Versuchen dazustellen. Der jeweilig im Azotometer befindliche Gasrest wurde erst auf Sauerstoff geprüft, und dann in einem kleinen Gasometer über Quecksilber abgesperrt. War ein genügend grosses Gasvolumen dargestellt, so war die nächste Aufgabe hieraus den Stickstoff zu entfernen.

Stickstoff entfernt man aus Gasgemischen entweder durch Erhitzen mit Metallen wie Calcium, Magnesium, Lithium u. a., oder durch sogenanntes „Funken." Im ersten Falle entsteht aus dem Gas festes Metallnitrid, im zweiten Falle wird es mit Sauerstoff gemischt, und durch dieses Gemisch über Natronlauge die Funken schlagen lassen.

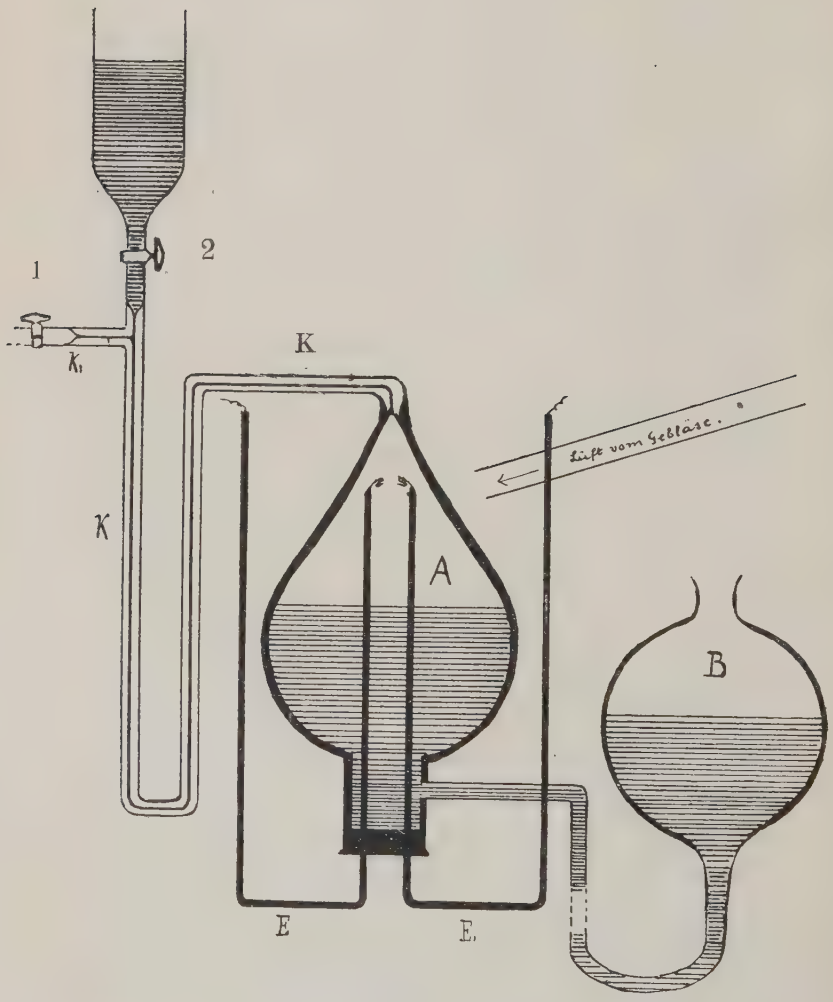
Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich hierbei zu nitrosen Gasen, die von der Natronlauge absorbiert werden. Diese Methode ist die genaueste für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs. Die bisherige Form ihrer Ausführung[1]) ist indessen äusserst zeitraubend. Bei seinen Untersuchungen über die Gase der Wiesbadener Thermalquellen hat Henrich, bei relativ kleinen Gasmengen oft einen Tag funken müssen, bis die Absorption beendet war. Der Hauptgrund, warum die Absorption so langsam vor sich ging, lag darin, dass die nitrosen Dämpfe bei der Travers'schen Versuchsanordnung nicht rasch genug absorbiert werden. Ausserdem wurde die Röhre, in der gefunkt wurde, bald so heiss, dass man das Funken öfter für einige Zeit unterbrechen musste. Beide Mängel habe ich durch folgende Abänderung beseitigt: Um eine raschere Absorption der nitrosen Gase zu bewerkstelligen, liess ich im Rohr in der gefunkt wurde, Natronlauge von oben nach unten fliessen, so dass sie teilweise mantelförmig die Funkenstrecke umgab. Die nötige Kühlung erreichte ich dadurch, dass ich vermittelst eines Wasserstrahlgebläses einen kontinuierlichen Luftstrom auf die Stelle des Gefässes leitete, wo die Funken übersprangen. Dieser Teil bleibt während des Funkens wohl warm, ja fast heiss,

1) vgl. W. Travers. „Experimentelle Untersuchung von Gasen." S. 105.

aber die Kühlung ist derart, dass es nicht nötig ist, das Funken zu unterbrechen. Im Einzelnen ist die Versuchsanordnung die Folgende:

Das Hauptgefäss A hat die Form einer Birne, und fasst cr. 200 ccm. Oben ist eine Rapillarröhre K von Form und Grösse wie bei den Hempel'schen Pipetten angesetzt. Am Ende besitzt sie ein T-Stück K' zum Einfüllen und Herauslassen der Gase. An K' ist oben ein Tropftrichter angeschmolzen, der 5 %-ige Natronlauge enthält. Am unteren Ende der Birne ist ein Glasrohr von 2,0—2,5 cm lichter Weite mit Rohransatz angeschmolzen, der mit dem Niveaugefäss B in Verbindung steht. Von unten ist das Hauptgefäss mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch seine 2 Durchbohrungen gehen die Elektroden E und E'. Sie bestehen aus Glasröhren von ca. 3,5 mm lichter Weite, in die oben 3-fach gefaltete Platindrähte von 0,35 mm Dicke eingeschmolzen sind. An der Einschmelzstelle springt das Glas leicht, falls es an dieser Stelle nicht gut verblasen ist. Nach vielen Versuchen noch heute ohne Sprung ist eine Einschmelzung bei der die Drähte in einer kurzen Röhre von Einschmelzglas sitzen, die dann ihrerseits mit der Röhre E resp. E' verschmolzen ist. Die Elektroden sind U-förmig gebogen, und mit Quecksilber gefüllt, in das die Drähte eines Induktionsapparats eintauchten. Die Funkenstrecke beträgt ca. 1 cm. Der elastische Gummistopfen ermöglicht es zu Beginn des Versuchs die Elektroden einander zu nähern, um das Überspringen der Funken einzuleiten. Das Funken muss unterbrochen werden, sobald die Flüssigkeit bis an die Einschmelzstelle gestiegen ist.

Vor Beginn des Versuchs füllt man den ganzen Apparat durch Heben des Niveaugefässes mit 5 %-iger



Apparat zum Funken.

Fig. 1.

Natronlauge, bis dieselbe aus dem T-Rohr K' austritt, welches man alsdann vermittelst des Quetschbahnes 1 schliesst. Man füllt auch das Rohr des angeschmolzenen Tropftrichters, schliesst seinen Hahn 2, und füllt ihn dann von oben ebenfalls mit der Lauge an. Nun senkt man das Niveaugefäss B und lässt durch das T-Rohr bei geschlossenem Hahn 2, das Gas mit Sauerstoff gemischt in den Apparat eintreten. Öffnet man nun den Hahn 2, nachdem das Niveau in B einige Centimeter unter das in A gestellt worden ist, so drängt die Natronlauge den Gasrest aus der Kapillare in das Gefäss A. Dabei bildet sie an den Wänden herablaufend einen Hohlkegel in der Spitze von A. Wird der Induktionsapparat in Gang gesetzt, so springen sogleich oder nach vorherigem Nähern, die Funken über, die man mittelst eines Widerstandes so einstellt, dass eine kontinuierliche Funkenstrecke entsteht. Sogleich tritt die Absorption der gebildeten nitrosen Gasen ein und das Niveau in A steigt ziemlich rasch. Alle paar Minuten wird für einen Augenblick der Hahn 2 geöffnet, wodurch sich die Hohlkuppe von Natronlauge erneuert, mit der die aufsteigenden nitrosen Gase zuerst in Berührung kommen. Ist das Niveau in A bis an die Elektroden gestiegen, so muss man erneut Sauerstoff zugeben.

Hat man grössere Gasmenge zu funken, so lässt man das Gas am geeignetsten in Portionen von 80—100 ccm durch ein U-Rohr eintreten, welches durch eine dritte Durchbohrung des Gummitropfens geht und in etwa $^2/_3$ Höhe des Gefässes endet. Das äussere Ende dieses U-Rohres — am zweckmässigsten nochmals rechtwinklich umgebogen — verbindet man mit einem kleinen Gasometer, welcher das zu funkende Gasgemisch enthält. Um zu sehen, ob mit dieser Apparatur hinreichend

genaue Resultate erhalten werden, habe ich in ihr den Edelgasgehalt der Luft quantitativ bestimmt. Ich habe hierzu eine grössere Menge Luft verwendet, um den Ablesefehler zu verringern.

270 ccm Luft wurden mit 330 ccm elektrolytischem Sauerstoff (9 Teile Luft auf 11 Teile Sauerstoff ist das günstigste Verhältnis zum Funken!) gemischt, und bei einem Volumen von rund 100 ccm in obigem Apparate unter kontinuierlichem Nachgeben von Mischgas gefunkt. Die Absorption geht rasch vor sich, so dass bei einem mittelgrossen Induktionsapparat in einer Stunde gut 50 ccm Mischgas absorbiert werden. Mit der Anreicherung des Edelgases geht später die Absorption etwas langsamer vor sich. Das Funken wurde solange fortgesetzt bis nach wiederholter Messung eine Abnahme des Gasvolumens nicht mehr zu bemerken war. Ich erhielt so aus 270 ccm Luft 2,35 ccm Edelgas (0^0 760 mm), während sich 2,336 ccm (0^0 760 mm) berechnet.

Dieser Versuch zeigt, dass es möglich ist mit der beschriebenen Apparatur den Stickstoff aus einem Gemisch von Gasen quantitativ zu entfernen.

Ich behandelte nun in gleicher Weise die Gase, welche ich nach der vorn angeführten Methode aus den Gesteinen erhalten hatte. Beim Überspringen des ersten Funkens durch das Gasgemisch bemerkte ich jedoch eine kleine Explosion, die mit einer Volumverminderung verbunden war. Ich prüfte also sämtliche Gase zunächst in der Hempel'schen Explosionspipette, und fand, dass die Gase der meisten von mir untersuchten Gesteine mit Sauerstoff gemischt beim Durchschlagen des elektrischen Funkens explodierten und Wasser und Kohlensäure gebildet wurde. Die Menge des gebildeten Wassers bestimmte ich durch die gemessene Veringerung des Vo-

lumens, die Menge der Kohlensäure durch Absorption in Kalilauge.

Da Kohlensäure bei der Explosion entstand, so musste ein Kohlenwasserstoff in dem Gasgemisch enthalten sein. Um die Gewissheit zu haben, dass derselbe aus dem von den Gesteinen eingeschlossenen Gase stammte, prüfte ich die Kohlensäure, das Kaliumbisulfat und den zu Verschlussstopfen im Rohr verwendeten ausgeglühten Asbest auf organische Substanz. Im Kaliumbisulfat fand ich Spuren von Kohlenwasserstoff, die jedoch gegen die Mengen, welche ich in den Gasen der Gesteine fand, nicht in Betracht kamen. Die anderen Versuche ergaben ein negatives Resultat.

Als ich die feingepulverten Gesteine der organischen Elementaranalyse unterwarf, fand ich, dass sie alle Kohlenstoff enthalten. Die Analysen wurden mit mehreren Gesteinen zweimal durchgeführt und ich erhielt gut übereinstimmende Resultate. Es zeigte sich, dass der violette Schiefer dasjenige Gestein, bei welchem ich keine Explosion in der Hempel'schen Explosionspipette fand, auch nicht ganz frei von Kohlenstoff war, jedoch weitaus am wenigsten davon enthielt. Die Analysenresultate finden sich am Schlusse der Arbeit in Tabelle IV.

Um zu sehen, ob aus Gesteinen, die bekanntermassen viel organische Substanz enthalten, ebenfalls Kohlenwasserstoff gebildet wird, untersuchte ich in gleicher Weise Liaskalk, den Herr Professor Dr. Lenk mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte.

15 gr wurden in der üblichen Weise erhitzt, und ich erhielt daraus 9,4 ccm Gas[1]). Von diesem 9,4 ccm verschwanden durch Explosion nach Mischen mit Sauer-

1) Dies war indessen noch nicht die Gesamtmenge, da das Rohr vor dem völligen Übertreiben des Gases sprang.

stoff 5,8 ccm. (Entspricht der Menge des gebildeten Wassers!) Durch Kalilauge wurden 6,8 ccm Kohlensäure obsorbiert [1]).

Trotzdem der Versuch nicht quantitativ durchgeführt werden konnte, so sieht man doch, dass organische Substanz in einem Gestein Kohlenwasserstoff bilden kann und geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, dass auch in den Taunusgesteinen der Kohlenwasserstoff durch die geringe Mengen organischer Substanz gebildet wird.

Den Rest des Gases befreite ich nun durch Funken vom Stickstoff. In allen Fällen erhielt ich hierbei einen konstanten Gasrest von 1—2 ccm, den ich trocknete und zu weiteren Spektralanalytischen Untersuchung in Plücker'sche Rohre einfüllte. Zum Trocknen der Gase bediente ich mich folgender einfachen Einrichtung:

Eine Röhre von 1,5—3,0 cm lichter Weite [2]) war unten etwas verengt und mittels Gummistopfen durch einen Schlauch mit einer Niveauröhre verbunden. Oben war sie zu einer Spitze ausgezogen und endete in eine rechtwinklige Kapillare von 0,9 mm lichter Weite. Durch vorsichtiges Schmelzen von Chlorcalcium in dem oberen kegelförmigen Teile der Röhre, gelang es diesen innen mit einer Schicht von Chlorcalcium auszukleiden. (Siehe Fig. 2). Die Trockenvorrichtung wurde mit Quecksilber gefüllt und durch Senken des Niveaurohres das zu trocknende Gas eingesaugt. Man ver-

Fig. 2.

1) und nach Absorption des überschüssigen Sauerstoffs hinterblieb ein Gasrest von 2,7 ccm.

2) Ich habe diese Röhren in verschiedenen Grössen hergestellt.

schliesst dann mit einem Quetschhahn und stellt die Niveaus gleich.

Im Allgemeinen liess ich die Gase über Nacht darin stehen und füllte sie dann an der Quecksilberluft in Spektralröhren ein. Dies geschah in folgender Weise:

Das Trockengefäss T, welches den Gasrest enthielt, wurde mit einem Stück Druckschlauch mittelst Ligaturen mit einem T-Rohr verbunden. Das andere Ende war an eine Glasfeder F und diese an die Quecksilberluftpumpe angeschmolzen. An das Zweigrohr war ein Plücker'sches Rohr angesetzt, an welches in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise ein rechtwinkliges Glasrohr angeschmolzen war. Dieses war unten geschlossen und zu $^1/_3$ mit Kokosnusskohle gefüllt. Hierüber befand sich eine etwa 2 cm dicke, dicht gestopfte, Schicht von ausgeglühter Asbestwolle. An den Stellen K, K_1 und K_2 waren die Röhren zu Kapillaren ausgezogen. Bevor das Gas in das Spektralrohr treten konnte, wurde es in dem mit Phosphorpentoxyd und Glaswolle beschickten Teile P von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit. Dann gelangte es in den mit Blattgold gefüllten Teil des Rohres, in welchem die Quecksilberdämpfe zurückgehalten wurden.

Zunächst wurde bei geschlossener Klemmschraube S evacuiert bis das Vacuum des Kathodenlichtes auftrat. Um das Plücker'sche Rohr und besonders das Kohlerohr von den letzten Spuren Feuchtigkeit zu befreien, war es nötig, unter beständigem Evacuieren dieses etwa eine Stunde mit dem Bunsenbrenner vorsichtig zu erhitzen. Nun wurde bei K abgeschmolzen und die Klemmschraube S vorsichtig geöffnet, wobei sich das Plücker'sche Rohr mit Gas füllte. Hierauf wurde es bei K_1 abgeschmolzen und es war zur weiteren Untersuchung fertig.

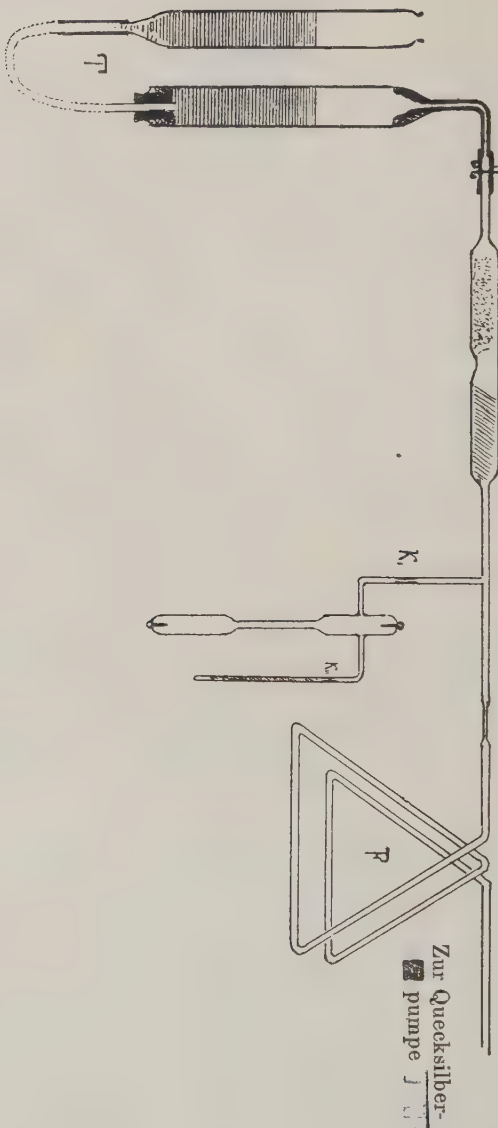


Fig. 3.

Zur spektralanalytischen Untersuchung eichte ich zuerst den mir zur Verfügung stehenden Spektralapparat mit Spektralröhren, welche die betreffenden Gase in reinem Zustand enthielten.

Bei Betrachtung der von mir gefüllten Plücker'schen Rohre zeigte sich, dass die Spuren von Stickstoff und Wasserstoff, welche sich mit den mir zur Verfügung stehenden Apparaten nicht absolut entfernen liessen, oder welche beim Evacuieren durch die Schlauchverbindungen hineingekommen waren, mit ihrem Spektrum, die Spektra des Argons und des Heliums überstrahlten. Tauchte ich jedoch das bereits vorn und schon früher von Henrich[1]) beschriebene mit Kohle gefüllte Ansatzrohr der Spektralröhre in flüssige Luft ein, so verschwand nach und nach das Stickstoff- und das Wasserstoffspektrum, es traten vorübergehend die Argonlinien und endlich die gelbe mitunter auch die rote Heliumlinie in voller Schönheit auf. Beim Entfernen der flüssigen Luft kann man den Prozess rückläufig verfolgen. Auf diese Weise habe ich in den Gasen aller Gesteine Argon und Helium mit Sicherheit nachgewiesen.

Es war nun noch von Interesse die Gesteine auf ihre Radioaktivität zu prüfen. Ich benützte hierzu ein Elektroskop mit aufgesetztem Zerstreuungskörper, welcher auf einem Metallteller sass. Über das ganze passte eine Metallglocke mit 2 Fenstern zum Ablesen des Elektroskops. Der Teller diente zur Aufnahme des feingepulverten Gesteins. Es zeigte sich, dass 125 gr der verschiedenen Gesteine in allen Fällen einen Spannungsabfall bewirkten, der wenig grösser war als der in Luft.

---

1) B. 41. 4201.

Es lag nun die Frage nahe, woher die doch immerhin beträchtlichen Mengen Gas stammten. Dadurch, dass kein Sauerstoff beobachtet wurde, konnte man auf den Gedanken kommen, dass vielleicht der Eisengehalt der Schiefer die Anwesenheit von viel Gas bedingt. Nimmt man an, dass ursprünglich nur Eisenoxydul in den Schiefern vorhanden war und dass die Luft die Schiefer durchdringt, so wird sich das Eisenoxydul allmählig zu Eisenoxyd oxydieren. In dem Masse, wie nun der Sauerstoff verschwindet, reichern sich die anderen Gase der Luft in den Gesteinen an. Je mehr Eisen ein Gestein enthält, desto mehr Gas könnte es enthalten. Da nicht von allen von mir untersuchten Taunusgesteinen der Eisengehalt bekannt ist, so habe ich die Eisenbestimmung im Blauen Schiefer noch nachgeholt. Die genauen Werte befinden sich in Tabelle III.

Für den Gasgehalt konnte auch noch die Korngrösse der Gesteine in Betracht kommen. Grobkörnigere Gesteine haben natürlich grössere Poren als feinkörnige, und man sollte annehmen, dass sie infolgedessen mehr Luft einschliessen können wie diese.

Herr Professor Dr. Lenk war nun so liebenswürdig vom Quarzit, vom violetten und vom blauen Schiefer Dünnschliffe herstellen zu lassen. Bei ihrer mikroskopischen Untersuchung zeigte sich, dass das Gestein, welches mit am wenigsten Gas enthielt, nämlich der Quarzit am grobkörnigsten ist. Die Grösse des Korns kann also nicht von Einfluss auf den Gasgehlat sein; ebenso geben die Bestimmungen des Spezifischen Gewichts, welche ich ausgeführt habe, und deren Werte sich aus Tabelle V ergeben, keinerlei Anhaltspunkte für obige Annahme.

Zusammenstellung der bei den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Resultate.

Gesteine	Im Mittel aus 15 gr	Anzahl der Versuche	Gesamte Gasmenge	Kohlensäure, gebildet aus dem im Gestein enthalten Kohlenwasserstoff	Menge des zu funkenden Gasrestes	Gasrest nach dem Funken
Violetter Schiefer	10,43 ccm	5	51,8 ccm 13° 747 mm 48,14 ccm 0° 760 mm	—	51,8 ccm	1,5 ccm 13° 744 mm 1,39 ccm 0° 760 mm
Blauer Schiefer	6,54 ccm	5	34,4 ccm 13° 744 mm 29,99 ccm 0° 760 mm	6,4 ccm 16° 735 mm 5,8 ccm 0° 760 mm	24,2 ccm	1,7 ccm 13° 743 mm 1,57 ccm 0° 760 mm
Grüner Schiefer	4,72 ccm	5	23,8 ccm 16° 725 mm 21,21 ccm 0° 760 mm	2,8 ccm 16° 735 mm 2,53 ccm 0° 760 mm	19,4 ccm	1,6 ccm 16° 745 mm 1,47 ccm 0° 756 mm
Quarzit	3,4 ccm	5	15,2 ccm 16° 735 mm 13,73 ccm 0° 760 mm	2,4 ccm 16° 735 mm 2,17 ccm 0° 760 mm	4,1 ccm	1,6 ccm 16° 737 mm 1,45 ccm 0° 760 mm
Basalt	2,7 ccm	6	16,4 ccm 18° 743 mm 14,84 ccm 0° 760 mm	4,5 ccm 16° 735 mm 4,07 ccm 0° 760 mm	6,8 ccm	1,7 ccm 19° 742 mm 1,53 ccm 0° 760 mm
Quarz	2,52 ccm	5	12,7 ccm 14° 724 mm 11,4 ccm 0° 760 mm	2,8 ccm 16° 735 mm 2,53 ccm 0° 760 mm	4,8 ccm	1,4 ccm 16° 728 mm 1,753 ccm 0° 760 mm

Tabelle I.

Es berechnen sich also für **100 gr Gestein** bei dem:

Tabelle II.

Gestein	Gas in ccm bei 0° 760 mm	Gasrest in ccm bei 0° 760 mm	Kohlensäure gebildet aus dem im Gestein enthaltenen Kohlenwasserstoff bei 0° 760 mm
VioletterSchiefer	64,187	1,851	—
Blauer Schiefer	39,986	2,095	7,73
Grüner Schiefer (Fasanerie)	28,28	1,954	3,37
Quarzit	18,31	1,933	2,89
Basalt	16,49	1,70	4,52
Quarz	15,195	1,67	3,37

Beim Vergleichen des Gasgehalts mit dem Eisengehalt, kann man eine genaue Proportionalität nicht finden, und es wäre notwendig hierfür den Eisenoxydul- und Eisenoxydgehalt genauer festzustellen, als es bisher geschehen ist.

Tabelle III.

Gestein	Gas in ccm 0° 760 mm	Eisengehalt
Violetter Schiefer	64,19	3,2 % Fe_2O_3
Blauer Schiefer	39,99	12,33 % Fe_2O_3
Grüner Schiefer (Fasanerie)	28,28	15,56 % Fe_2O_3
Quarzit	18,31	1,85 % Fe_2O_3

Der Basalt wurde natürlich hierbei ausser Betracht gelassen, weil er, der Tertiärzeit angehörend, ein viel jüngeres Gestein ist, als die devonischen Schiefer.

Nach der organischen Elementar-Analyse enthielten:

Tabelle IV.

Gestein	% C	% H_2O
Violetter Schiefer	I 0,029 %	I 3,155 %
	II 0,023 %	II 3,267 %
Grüner Schiefer	0,034 %	3,99 %
Quarzit	0,058 %	0,98 %
Quarz	0,064 %	0,257 %
Blauer Schiefer	I 0,213 %	I 3,496 %
	II 0,227 %	II 3,652 %
Basalt	I 0,322 %	I 3,044 %
	II 0,324 %	II 2,996 %

Spezifische Gewichts-Bestimmungen.

Tabelle V.

Gestein	Spez. Gew.
Grüner Schiefer	2,594
Quarzit	I 2,526
	II 2,636
Blauer Schiefer	2,773
Violetter Schiefer	2,801

Über die Zersetzung der Ammoniumchromate durch Wärme.

Theoretischer Teil.

Nach den neueren Anschauungen auf dem Gebiete der Radiumforschung sendet das Radium ohne jegliche Zufuhr von Energie explosionsartig kleine Massenteilchen aus, die elektrische Ladung mit sich führen. Da eine kleine Menge eines Radiumspräparat jahrelang solche Korpuskeln aussenden kann, so muss man annehmen, dass stets nur eine sehr geringe Menge von Atomen von dieser Zersetzung ergriffen werden. Man denkt sich diese Zersetzung so, dass die betreffenden Atome plötzlich gleichsam explodieren und dabei einerseits elektrisch geladene Teilchen aussenden, andererseits sich zu Umwandlungsprodukten zersetzen.

Bekanntlich sind Ammoniumbichromat und andere substituierte Bichromate Körper, welche sich mit grosser Heftigkeit zersetzen. Es war nun von Interesse die Zersetzung dieser Chromate näher zu untersuchen, um zu sehen, ob sich Analogien mit den radioaktiven Zerfallsprozessen ergeben.

Schon 1843 gibt Arnold Mauss[1]) einige Beobachtungen über die Zersetzung des Ammoniumbichromats

1) Ann. 47. 339.

an. Er stellte es aus kristallisierter Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, dar. Die eine Hälfte der Lösung neutralisierte er mit wässrigem Ammoniak, setzte die zweite Hälfte hinzu, und überliess die Mischung sich selbst über Schwefelsäure. Nach ein bis zwei Wochen kristallisierte das doppelchromsaure Ammonium in schönen granatrot gefärbten Kristallen aus. Er beschreibt dieselben als vollständig luftbeständig, und er beobachtete bei gelindem Erhitzen eine momentane Zersetzung des Körpers. Erhitzt man rasch, so findet die Zersetzung unter Feuererscheinung statt, und das gebildete Chromoxyd wird zu einer voluminösen, grünen Masse aufgetrieben, von der er sagt, dass sie aufgerollten Teeblättern ähnelt. Seine Versuche bei der plötzlichen Zersetzung freie Elektrizität nachzuweisen ergaben ein negatives Resultat. Einige Jahre später (1847) hat sich Darby[1]) mit Untersuchungen über Ammoniumbichromat beschäftigt. Er stellte es ebenfalls durch teilweises Sättigen von Chromsäure mit Ammoniak dar. Durch Umkristallisieren erhielt er es vollkommen schwefelsäurefrei. Wie gleichzeitig Hayes und Böttiger, beschreibt er die Zersetzung ähnlich wie Mauss. Er fand, dass stets geringe Mengen von Ammoniak auftreten. Damit war erwiesen, dass bei der Zersetzung Chromoxyd, Stickstoff, Wasser und Spuren von Ammoniak entstehen. R. Segalle erhielt das Ammoniumbichromat durch Umsetzung von Kalium- oder Natriumbichromat mit Ammoniumchlorid in wässriger Lösung[2]). Eigenschaften und Zersetzung beschreibt er wie die anderen Autoren.

Ausser dem Bichromat untersuchte ich auch noch

---

1) Ann. 65. 205; J. B. 1847—48. 416.

2) C. B. 1905 II. 444.

die Zersetzung des neutralen Chromats. Es wurde zuerst von Mauss[1]) erhalten, indem er die Lösung von 1 Mol. Chromsäure mit 2 Mol. Ammoniak in einer Ammoniakatmosphäre kristallisieren liess. Er beobachtete, dass bei langsamem Erhitzen des neutralen Chromats eine plötzliche Zersetzung durch die ganze Masse eintritt und ein in Säuren ziemlich lösliches Oxyd zurückbleibt. Der Körper wurde dann 1889 von Vauquelin[2]) Richter[3]) und Moser[4]) durch Verdunsten von wässriger Chromsäure mit etwas überschüssigem Ammoniak dargestellt. Es entstanden hierbei Gemische von einfach- und doppelchromsaurem Ammonium, da beim Verdunsten teilweise Zersetzung des einfachchromsauren Salzes unter Abgabe von Ammoniak stattfindet. Sie beschreiben das neutrale Chromat als zitronengelbe, alkalisch reagierende, salzig schmeckende Nadeln, die luftbeständig und in Wasser leicht löslich sind[5]). Nach eingehenden Versuchen von Jäger und Krüss[6]), die ich durchaus bestätigen kann, ist das neutrale Chromat wenig stabil und keineswegs luftbeständig, sondern verliert bereits beim Liegen an trockner Luft Ammoniak. Kristallographisch ist es gut charakterisiert[7]). Reines Ammoniummonochromat wird nach Jäger und Krüss durch Übergiessen von reiner schwefelsäurefreien Chromsäure mit einem Überschuss von conc. Ammoniak (D = 0,90) erhalten. Man setzt soviel Ammoniak hinzu bis sich beim gelinden Erwärmen

1) Ann. 47. 339.
2) Ann. chimique 25, 91. 27, 70.
3) Über d. N. Gegenstände der Chemie 10, 30. 11, 37.
4) Chem. Abhandlung über Chrom. Wien 1824.
5) B. 22 II 2031.
6) B. 22 II 2033.
7) B. 22 II 2032; Rettgers Zeitschr. f. phys. Chemie 8. 40.

das aus der Chromsäure gebildete feste Chromat wieder löst. Die in eine Kältemischung gestellte Lösung setzt nach einiger Zeit schöne, goldgelbe Nadeln ab, die nach dem Absaugen und 24-stündigen Trocknen über Schwefelsäure nicht mehr nach Ammoniak riechen. Diese Darstellungsweise wurde auch von mir verwendet.

Herr Professor Dr. F. Henrich stellte mir nun die Aufgabe die Zersetzung des Ammoniumbichromats und -Monochromats in allen Einzelheiten zu studieren.

Zunächst suchte ich die Zersetzungstemperatur genau zu bestimmen. Zu diesem Zweck erhitzte ich 0,5 gr fein gepulvertem Bichromat in einem Reagenzrohr von 7 mm lichter Weite und 15 cm Länge im Schwefelsäurebad. Ein Thermometer hing zur Temperaturablesung in der Schwefelsäure und die gleichmässige Erwärmung des Bades wurde mit einer Rührvorrichtung bewirkt. Beim Erhitzen färbte sich die Substanz zunächst dunkler; beim Abkühlen nahm sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an, um bei erneutem Erhitzen sich wieder dunkler zu färben. Sie war bei 210° dunkelrot bis braun, und zersetzte sich im Mittel bei 235° Cel. ziemlich stürmisch, zuweilen explosionsartig. Dieser Vorgang ist ein stark exothermische Prozess. Um die Wärme die dabei frei wird abzuleiten und so die Zersetzung weniger lebhaft zu gestalten, wurde bei erneuten Versuchen der Substanz Metallpulver beigemischt. Zunächst wurden solche mit hoher Wärmekapazität gewählt, wie Aluminium und Magnesium, später auch Zinkstaub, Kupfer und Platinmohr verwendet. Eine besondere Änderung der Erscheinung wurde auf diese Weise nicht herbeigeführt, die Feuererscheinung blieb, und auch die Zersetzungstemperatur wurde nicht merklich herabgesetzt. Auch Versuche, durch Zusatz von

Verdünnungsmitteln, wie Sand, die einzelnen Partikelchen des Ammoniumbichromat von einander zu entfernen, und so die Zersetzung zu mässigen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Hierauf wurde eine kleine Menge, ca. 0,5 gr, in ein einseitig geschlossenes Glasrohr von 20 mm lichter Weite und 25 cm Länge gegeben, dasselbe auf der einen Seite zu einer Kapillare ausgezogen, und mit der Quecksilberluftpumpe auf Kathodenvacuum evacuiert. Dann wurde zugeschmolzen und wie vorn beschrieben im Schwefelsäurebad erhitzt. Die Zersetzung fand auch im Vacuum annähernd bei der gleichen Temperatur, meist bei 232° Cel., statt und verlief auch hierbei unter Feuererscheinung. Bei einem Versuch, bei welchem zur Abschwächung der Reaktion Magnesium zugesetzt wurde, war die Zersetzung im Vacuum derart heftig, dass das Rohr mit grosser Heftigkeit bei cr. 236° zerschmettert wurde. Da immerhin eine gewisse Explosionsgefahr nicht ausgeschlossen war, habe ich bei einigen Versuchen, das Schwefelsäurebad durch ein Bad mit Kieselguhr ersetzt. Um bei der Undurchsichtigkeit des Bades die Zersetzung beobachten zu können, wurde Spiegelablesung verwandt. Ich erhielt so die gleiche Resultate wie früher. In analoger Weise wurde die Zersetzungstemperatur des neutralen Chromats bestimmt, und gefunden, dass sich allmählig Ammoniak abspaltet, die gelbe Farbe in rot übergeht, und die Zersetzung ebenfalls bei 234° Cel. eintritt. Nachdem man früher annahm, dass die Zersetzung des Monochromats so erfolgt, dass es erst in Bichromat übergeht und dieses die eigentliche Zersetzung erleidet, ist hierdurch und durch meine späteren Versuche der experimentelle Beweis erbracht, dass der Verlauf quantitativ ist. Die Analyse der von mir verwendeten Ammoniumchromate ergab beim Mono-

chromat im Mittel 21,52 % NH_3 gegen 22,32 % nach der Theorie berechnet[1]), beim Bichromat 13,72 % NH_3 gegen 13,52 %.

Es war nun von grosser Wichtigkeit einen genaueren Aufschluss zu erhalten über die Mengenverhältnisse der, bei verschiedenen Temperaturen und nach bestimmten Zeitabständen entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukten. Vor Allem interessierte mich hierbei die Bildung des bei der Zersetzung des Ammoniumbichromates in einer Nebenreaktion entstandenen Ammoniaks. Einige Vorversuche, bei welchen zur Zersetzung des Bichromats die Dämpfe hochsieden der organischer Flüssigkeiten verwandt wurden, hatten gute Resultate ergeben, und nach längerem Herumprobieren erwies sich nebenstehende Versuchsanordnung für am zweckmässigsten um den Verlauf der Zersetzung quantitativ zu verfolgen.

Die einfache Apparatur besteht aus dem Gasometer G, dem Siedekolben S mit Kühler K, aus dem Zersetzungsrohr Z, ferner aus dem Blasenzähler B, dem Natronkalkrohr N und Absorptionskolben A. In S befindet sich die Siedeflüssigkeit (z. B. Anilin), in Z die Substanz. Der aus G austretende Luftstrom passiert zuerst den Blasenzähler B, in welchem sich reine conc. Schwefelsäure befindet und wird hier von Feuchtigkeit befreit. In N, welches mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllt ist, werden evtl. Spuren von mitgerissenen Säureteilchen und Kohlensäure zurückgehalten. Die so getrocknete und gereinigte Luft wird in dem in Z befindlichen Rohre r, das eine einem Schlangenrohr ähn-

1) Der Fehler ist durch das Verhalten des neutralen Salzes leicht Ammoniak abzuspalten erklärt.

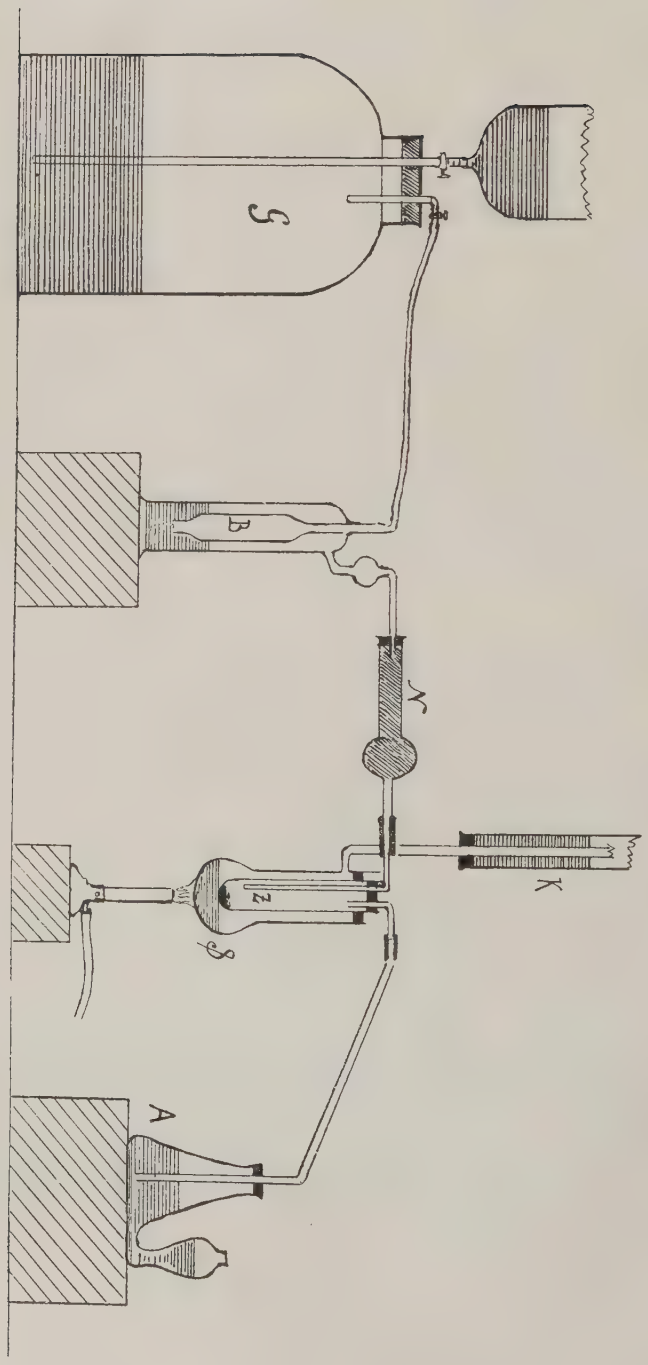


Fig. 4.

liche Form hat, vorgewärmt und geht mit den bei der Zersetzung gebildeten Gasen in den Absorptionskolben A, der mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure beschickt ist. Die vom Ammoniak nicht verbrauchte Salzsäure wird mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge zurücktitriert. Hieraus lässt sich leicht die entstandene Menge Ammoniak in Grammen berechnen. Es ergaben sich für das Ammoniumbichromat bei den Temperaturen 111° (Toluol), 132° (Aethylenbromid) und 182° (Anilin) der Wert 0, für das Ammoniummonochromat bei denselben Temperaturen, bei Zeitabständen von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Stunde, resp. $^1/_2$ zu $^1/_2$ Stunde gemessen, Werte welche dem theoretisch berechneten sehr nahe kommen. (Die genauen Werte befinden sich im Experimentellen Teil Tab. II und III).

Es entsteht nun vor Allem bei der Zersetzung des Ammoniumbichromats Stickstoff, und es wurde versucht auch dessen Bildung bei verschiedenen Temperaturen und nach bestimmten Zeitabständen quantitativ zu verfolgen.

Die hierzu benützte Apparatur ist im Prinzip die Gleiche wie die bei der Ammoniakbestimmung beschriebene. An Stelle des Absorptionskolbens wurde ein mit Kalilauge (1 : 3) beschicktes Azotometer verwandt und an die Stelle des Luftstroms musste ein Kohlensäurestrom treten. Da die Kipp'schen Apparate keine absolut luftfreie Kohlensäure lieferten, wurde die bekannte Anordnung mit 2 unten tubulierten Standflaschen benutzt. Die eine enthielt gut ausgekochten Marmor, die Andere Salzsäure (1 : 3). Durch Heben und Senken der zweiten Flasche konnte der Gasstrom gut reguliert werden.

Zur Reinigung passierte die Kohlensäure erst den mit Wasser beschickten Blasenzähler, dann ein Chlorcalciumrohr.

Die Versuche wurden zuerst 1, 2, 3 und 4 Stunden lang ausgedehnt und jedesmal die entstandenen Stickstoffmenge auf 1 gr berechnet. Ferner wurde eine Versuchsreihe 7 Stunden ausgedehnt und zwar mit der gleichen Substanzmenge und nach je einer Stunde unterbrochen. Es wurde im Kohlensäurestrom erkalten lassen, und nach einer halben Stunde das Gasvolumen abgelesen und wiederum auf 1 gr Substanz berechnet. (Die genauen Daten finden sich im experimentellen Teil Tab. IV und V).

Die Tabellen zeigen, dass die Bildung des Stickstoffs derart zunimmt, dass z. B. nach der zweiten Stunde mehr als die doppelte Menge wie nach der ersten Stunde, nach der dritten Stunde mehr als die dreifache Menge wie nach der ersten Stunde entstanden ist etc. In beiden Versuchsreihen zeigt sich hierin gute Übereinstimmung, jedoch kann man sich noch kein richtiges Bild von der Zersetzung machen. Dies lag wohl in der Hauptsache an den Druckverhältnissen im Azotometer. Sie liessen sich nicht so regulieren, dass immer die gleichmässige Überführung der gebildeten Zersetzungsgase in das Azotometer gewährleistet worden wäre. Andererseits bemerkte ich, dass die Zersetzung nicht gleichmässig vor sich ging. An den Rändern, wo die Masse mit den heissen Dämpfen zuerst in Berührung kam, war die Zersetzung am stärksten, in der Mitte am schwächsten. Die scheinbar vollkommen zersetzten Massen nahm ich heraus, und digerierte mit heissem Wasser. Es zeigte sich, dass noch wesentliche Mengen von Bichromat herausgelöst wurden, und dass eine vollständige Enfernung derselben selbst durch Auswaschen mit mehreren Litern heissen Wassers unmöglich war. Die Ursache der ungleichmässigen Zersetzung scheint

also darin zu liegen, dass das gebildete Chromoxyd durch seine schlechte Wärmeleitung eingeschlossene Teile vor weiterer Zersetzung schützt, und so gewissermassen isolierend wirkt.

Ich versuchte nun die Zersetzung in einem hochsiedenden Lösungsmittel vorzunehmen, fand jedoch keines, in welchem eine vollständige Lösung des Chromsauren Salzes möglich gewesen wäre.

Trotzdem hoffte ich durch Bestimmung des entstehenden Wassers noch zum Ziele zu kommen. Gleichzeitig wurden hiermit nochmals Bestimmungen des entstehenden Ammoniaks verbunden. Der Apparat bestand wieder aus dem Siedekolben mit Zersetzungsrohr, aus dem mit Schwefelsäure beschickten Blasenzähler mit daran befindlichem Chlorcalciumrohr. Der erforderliche Luftstrom wurde nicht einem Gasometer entnommen, sondern die Luft wurde mit Hülfe einer Wasserstrahlpumpe langsam durch die Apparatur gesaugt. Zur Absorption des gebildeten Wassers wurde ein Natronkalkrohr N mit eingeschliffenen Hähnen verwendet. An dieses schloss sich ein Geissler'sche Kaliapparat, der hier jedoch zur Absorption von Ammoniak mit Schwefelsäure gefüllt war. Ehe die eingesaugte Luft den Blasenzähler erreichte, musste sie einen Trockenapparat T wie er bei der organischen Elementaranalyse gebräuchlich ist, passieren, und wird hierbei von Kohlensäure und Wasser befreit. Um Schwankungen der Wasserstrahlpumpe auszugleichen, ist zwischen diese und den Kaliapparat eine grosse Woulff'sche Flasche W eingeschaltet, in der stets ein geringer Unterdruck vorhanden ist. Das aufgesetzte Chlorcalciumrohr C soll verhindern, dass Feuchtigkeit, welche eventl. in W vorhanden sein kann, in den Kaliapparat eindringt. Der Dreiweghahn D ermöglicht ein

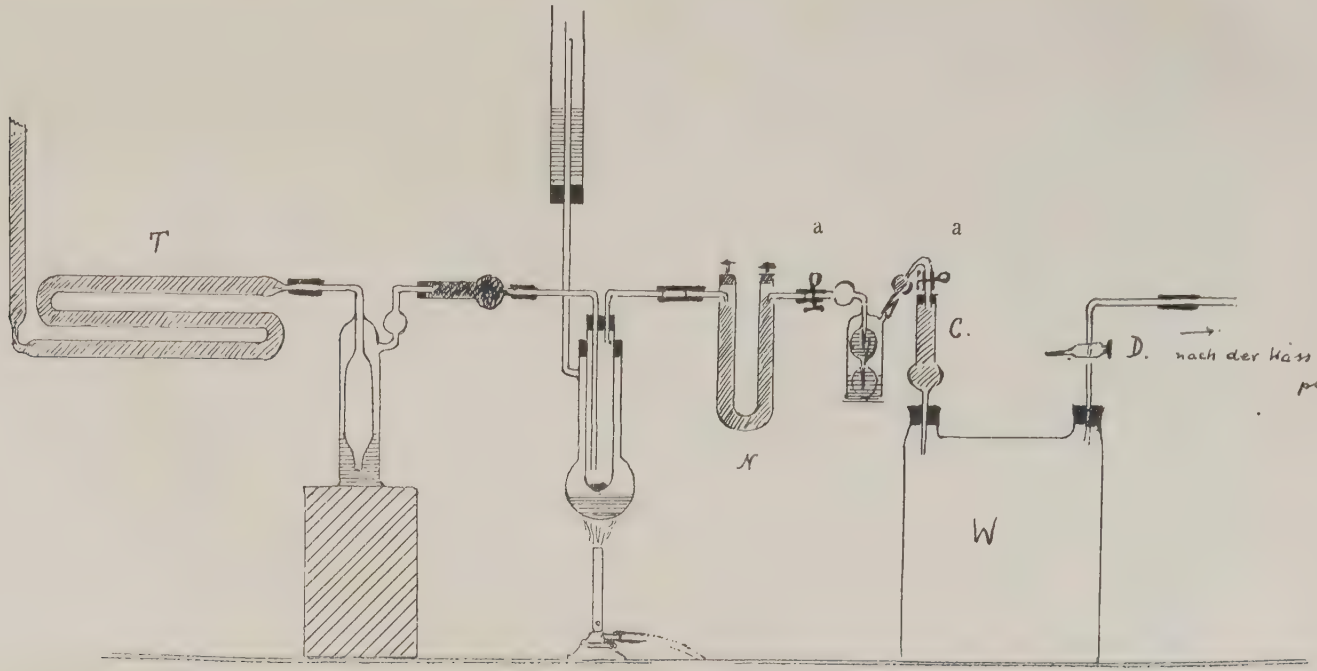


Fig. 5.

bequemes Abstellen des Luftstromes. Bei a befinden sich Klemmenschrauben zum regulieren resp. absperren.

Als Siedeflüssigkeiten wurden verwandt: Anilin (182°), Nitrobenzol (205°) und o-Nitrotoluol (216°). Dieselben Versuche mit Bädern vom Siedepunkt 222°—230° (Gemische von o- und p-Nitrotoluol) konnten nicht durchgeführt werden, da hierbei das Ammoniumbichromat sich bereits nach ca. 20 Minuten unter Verpuffung zersetzte. Die eigene Zersetzungstemperatur scheint die Temperatur bis zum Zersetzungspunkt zu steigern.

Nach je einer Stunde wurden Natronkalkrohr und Kaliapparat durch 2 gleiche Apparate ersetzt. Die ersteren wurden nach Verlauf von einer halben Stunde gewogen und dann wieder in die Apparatur eingefügt. Ich erhielt so bei den 3 verschiedenen Temperaturen eine Reihe von Werten, welche in gutem Verhältnis zu einander standen. (Experim. Teil Tab. VI).

Bei einem Versuch, bei welchem das Bichromat mit 0,5 gr Aluminiumpulver gemischt im Nitrobenzolbad erhitzt wurde, zeigte sich von der dritten Stunde an, gute Übereinstimmung mit den Werten bei gleicher Temperatur in Tabelle VI. (Siehe Experim. Teil Tab. VIII).

Die Messung der Gesamtgasmenge, welche bei der Zersetzung des Ammoniumbichromats im Vacuum entstand, ergab fast genau den theoretisch berechneten Wert und bestätigte, dass aus einem Mol. Ammoniumbichromat zwei Mol. Stickstoff entstehen.

Zur Messung dieses Gases stand mir eine Töpler'sche Luftpumpe nicht zur Verfügung. Ich half mir durch eine Abänderung einer gewöhnlichen Quecksilberluftpumpe, die im experimentellen Teil beschrieben ist.

Es war nun noch von Interesse zu konstatieren, ob das bei der Zersetzung des Ammoniumbichromats erhaltene

Gas elektrisch leitend ist. Darum führte ich 50 ccm davon in einen hermetisch schliessenden Elektroskopraum über, und mass die Zerstreuung. Es ergab sich dabei, dass der Spannungsabfall sich von dem der Zimmerluft nicht unterschied.

Das Bichromat des Methylamins, welches ich durch übergiessen von Chromsäure mit 33 $^0/_0$-igem Methylamin erhielt, zeigt eine weniger heftige Zersetzung wie das Ammoniumtichromat. Die Zersetzungstemperatur liegt wesentlich niedriger. Es schmilzt bei 100° Cel. und verpufft bei 122° plötzlich jedoch ohne Feuererscheinung. Quantitative Messungen habe ich hiermit nicht ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ammoniumbichromats.

Man erhitzt eine Lösung von 30 gr Natriumbichromat in möglichst wenig Wasser mit 11 gr Ammoniumchlorid bis die Flüssigkeit granatrote Farbe angenommen hat. Beim Eindampfen auf die Hälfte des Volumens, scheiden sich nach 1 – 2 Tagen nadelförmige, in Wasser leicht lösliche Kristalle ab, die man absaugt und über Schwefelsäure trocknet.

Darstellung des Ammoniummonochromats.

20 gr reine, schwefelsäurefreie, Chromsäure werden mit concentriertem (D = 0,90) in einer Reibschale zerrieben und durch weiteren Ammoniakzusatz in Lösung gebracht. Stellt man darauf die Lösung in eine Kältemischung, so kristallisiert das Ammoniummonochromat bald in schönen citronengelben Kristallen aus.

Versuche über die Veränderung des Ammoniummono- und -bichromats bei verschiedenen Temperaturen.

0,25 gr Substanz wurden 15 Minuten auf eine bestimmte Temperatur erhitzt.

Tabelle I.

Temperatur der Siedeflüssigkeit	Ammoniummonochromat	Ammoniumbichromat
Anilin 182°	Übergang der Farbe in gelbraun. Starke NH_3-Bildung	Übergang der Farbe in dunkelrot. Nach dem Erkalten hellrot. Kein NH_3.
Nitrobenzol 205°	Übergang der Farbe in dunkelrot. Vom Rande ausgehend dunkelbraun. Starke NH_3-Bildung	Übergang der Farbe wie beim Monochromat. Spuren von NH_3.

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Bildung des Ammoniaks bei der Zersetzung des Ammoniumbichromats erst nach 182° beginnt.

Ammoniakbestimmungen

in den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Ammoniumbichromats und -monochromat bei verschiedenen Temperaturen durch Titration.

Die Temperaturen, bei welchen die Bestimmungen ausgeführt wurden, waren 111° (siedendes Toluol), 132° (siedendes Aethylenbromid) und 182° (siedendes Anilin). Die Apparatur ist im Theoretischen Teil beschrieben. Das gebildete Ammoniak wurde von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Stunde, resp. von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Stunde durch Titration der nicht verbrauchten $\frac{n}{2}$ Salzsäure mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge bestimmt.

Bei allen 3 Temperaturen konnte bei dem Ammoniumbichromat kein Ammoniak nachgewiesen werden. Die Bildung desselben beginnt also erst, wie auch aus Tabelle I hervorgeht, bei einer Temperatur, welche über 182° liegt.

Tabelle II.

Bad Temperatur	Zeit	Ammon. bichromat	Verbrauchte $\frac{n}{2}$ KOH	Durch NH_3 verbr. $\frac{n}{2}$ Cl	Entspricht NH_3 in gr
Toluol 111°	15′	0,5280 gr	25,0 ccm	0 ccm	0 gr
	15′	„	25,0 ccm	0 ccm	0 gr
	30′	„	25,0 ccm	0 ccm	0 gr
Aethylen-bromid 132°	15′	0,7042 gr	25,01 ccm	0 ccm	0 gr
	30′	„	25,0 ccm	0 ccm	0 gr
Anilin 182°	15′	0,6182 gr	25,0 ccm	0 ccm	0 gr
	15′		24,97 ccm	0 ccm	0 gr
	15′		25,01 ccm	0 ccm	0 gr

Bei den analogen Bestimmung mit dem neutralen Chromat fand ich, das bei 111° nach 1 Stunde, bei 132° bereits nach 45 Minuten und bei 182° schon nach 30 Minuten die theoretische berechnete Menge Ammoniak gebildet ist.

Es entsteht also aus dem Ammoniummonochromat soviel Ammoniak als 2 Mol. entspricht, unter Bildung des doppelchromsauren Ammoniums. Die Bildung des Ammoniaks wächst mit Steigerung der Temperatur und ist zu Anfang der Zersetzung am stärksten. Es finden also folgende beiden Formeln ihre Bestätigung:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + \underline{N_2}.$$

$$\begin{matrix}(NH_4)_2CrO_4\\(NH_4)_2CrO_4\end{matrix} = (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O + \underline{2NH_3}$$

Tabelle III.

Bad Temperatur	Zeit	Ammon. monschromat	Verbrauchte $\frac{n}{2}$ KOH	Durch NH_3 verbr. $\frac{n}{2}$ HCl	Entspricht NH_3 in gr	Berechnet	Fehler
Toluol 111°	15′	0,6058 gr	22,39 ccm	2,61 ccm	0,0223 gr		
	15′	„	22,39 „	2,61 „	0,0223 „		
	30′	„	22,65 „	2,35 „	0,0201 „		
	zus.: 60′	„			0,0647 „	0,0678 gr	0,003 gr
	30′	0,5994 gr	19,89 ccm	5,11 ccm	0,0436 gr		
	30′	„	22,4 „	2,6 „	0,0222 „		
	zus.: 60′	„			0,0658 „	0,06709 gr	0,00129 gr
Aethylen-bromid 132°	15′	0,5151 gr	20,71 ccm	4,29 ccm	0,03659 „		
	30′	„	22,59 „	2,41 „	0,02052 „		
	zus.: 45′	„			0,05711 „	0,05765 gr	0,00055 gr
Anilin 182°	15′	0,4937 gr	17,75 ccm	7,25 ccm	0,06172 gr		
	15′	„	24,92 „	0,08 „	0,00068 „		
	zus.: 30′	„			0,06240 „	0,06245 gr	0,00005 gr

Stickstoffbestimmungen

in den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Ammoniumbichromats.

In dem vorn näher beschriebenen Apparat wurde eine abgewogene Menge Ammoniumbichromat im Nitrobenzolbad (205°) erst eine, zwei, drei und dann vier Stunden erhitzt. Nach jedem Versuch wurde im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Nach einer halben Stunde wurde das Stickstoffvolumen abgelesen, auf 0° und 760 mm reduziert und auf 1 gr Substanz berechnet. Die Reduktion des Volumens wurde nach der Formel $v_0 = \frac{v\,(b - w)\,.}{760\,.\,(1 + a\,.\,t)}$ berechnet.

Tabelle IV.

Bad Temperatur	Erhitzungsdauer	Ammon. bichromat	Abgelesenes N Vol.	Temp. Druck	N-Vol. 0° 760 mm	Berechnet auf 1 gr Subst.
	1 Stunde	0,4999 gr	4,1 ccm	19° 746 mm	3,702 ccm	7,405 ccm
Nitrobenzol 205°	2 „	0,5254 gr	11,02 ccm	18° 750 mm	10,067 ccm	19,16 ccm
	3 „	0,5658 gr	22,5 ccm	19° 750 mm	20,483 ccm	36,2 ccm
	4 „	0,5112 gr	25,6 ccm	17° 751 mm	23,53 ccm	46,03 ccm

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt mit dem Unterschied, dass stets die gleiche Substanzenmenge 7 Stunden, mit jedesmaliger Unterbrechung nach einer Stunde, erhitzt wurde. Nach der fünften Stunde musste der Versuch unterbrochen werden. Es wurde wiederum $^1/_2$ Stunde im Kohlensäurestrom erkalten lassen und nach einer weiteren halben Stunde abgelesen (25,7 ccm Stickstoff). Vor dem Azotometer wurde mit einer Klemm-

schraube abgeklemmt und der Apparat über Nacht sich selbst überlassen. Während dieser Zeit war anscheinend die Zersetzung fortgeschritten, da am andern Morgen sich bereits beim Öffnen die Klemmschraube und beim Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes grosse Gasblasen zeigten. Die Blasen wurden erst nach circa $1^1/_2$ Stunden wieder klein, und während dieser Zeit hatte sich das Gas im Azotometer um 6,2 ccm (31,9—25,7) vermehrt.

Aus 1 gr Ammoniumbichromat entstehen nach der Theorie 88,96 ccm Stickstoff. Es sind nach 4 Stunden 46,03 ccm Stickstoff, also erst ca. 50 $^0/_0$, nach 7 Stunden (s. Tab. IV und V) 64,22 ccm, aber erst 72 $^0/_0$ der Theorie entstanden.

Tabelle V.

Bad Temperatur	Zeit in Stunden	Ammon. bichromat	Abgelesenes N-Vol.	Temp. Druck	N-Vol. 0° 760 mm	Berechnet auf 1 gr Subst.
				17°		
	1	0,5635gr	4,6 ccm	742 mm	4,177 ccm	7,412 ccm
	2		11,3 „	„	10,07 „	18,21 „
	3		15,9 „	„	14,437 „	25,62 „
				14,5°		
	4		21,5 „	742 mm	19,72 „	36,99 „
				15°		
	5		25,7 „	742 mm	23,5 „	41,7 „
				17°		
	—		31,9 „	740 mm	28,9 „	51,26 „
				19°		
	6		36,5 „	740 mm	33,0 „	58,57 „
				18°		
	7		40,02 „	740 mm	36,19 „	64,22 „

Wasser- und Ammoniakbestimmungen

in den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Ammoniumbichromats bei verschiedenen Temperaturen.

Die Bestimmungen wurden in der bereits vorn beschriebenen Weise ausgeführt. Im Anilinbad wurde in Übereinstimmung mit Tabelle II nach einer Stunde für Ammoniak der Wert 0 erhalten. Im o-Nitrotoluolbad (216°) konnte in der 8., 9. und 10. Stunde keine Wasserbildung mehr nachgewiesen werden. Trotzdem sind im Ganzen erst 0,2095 gr Wasser aus 1 gr Ammoniumbichromat in 10 Stunden entstanden, während nach der Theorie 0,2855 gr gebildet sein müssten. Wie sich aus Tabelle VI ergibt, sind erst 73,17 % Bichromat zersetzt, was man auch bei genauerer Betrachtung des Erhitzungsrückstandes erkennen kann.

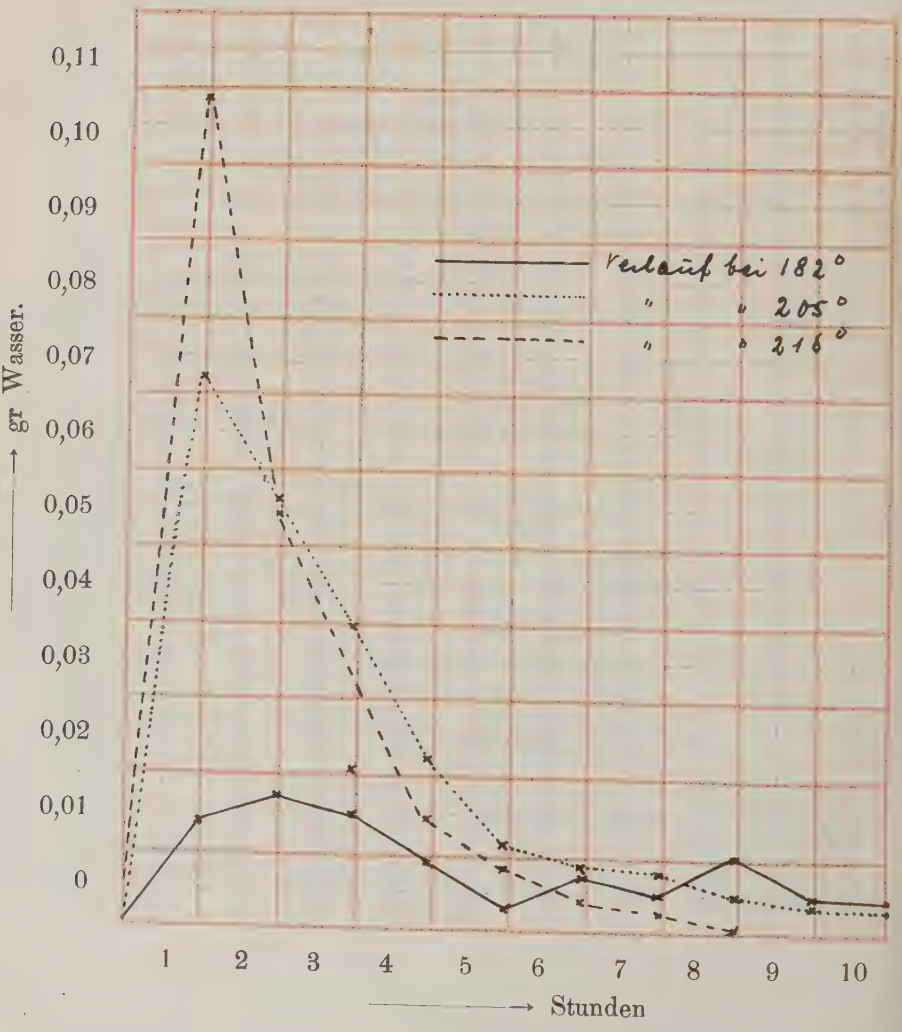
Tabelle VI.

Zeit in Stunden	Anilin 182°		Nitrobenzol 205°		o-Nitrotoluol 216°	
	Angew.: 1,0011 gr $(NH_4)_2Cr_2O_7$		Angew.: 1,0021 gr $(NH_4)_2Cr_2O_7$		Angew.: 1,0032 gr $(NH_4)_3Cr_3O_7$	
	H_2O in gr	NH_3 in gr	H_2O in gr	NH_3 in gr	H_2O in gr	NH_3 in gr
1.	0,0135	0,0000	0,0713	0,0075	0,1082	0,0108
2.	0,0168	0,0040	0,0553	0,0079	0,0533	0,0069
3.	0,0146	0,0018	0,0389	0,0030	0,0203	0,0007
4.	0,0082	0,0042	0,0219	0,0042	0,0140	0,0034
5.	0,0022	0,0034	0,0110	0,0000	0,0079	0,0000
6.	0,0067	0,0062	0,0080	0,0041	0,0036	0,0040
7.	0,0048	0,0012	0,0071	0,0000	0,0023	0,0000
8.	0,0098	0,0094	0,0047	0,0055	0,0000	0,0043
9.	0,0043	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
10.	0,0042	0,0033	0,0027	0,0015	0,0000	0,0033
Nach 5 Stunden	0,0553	0,0134	0,1984	0,0226	0,2037	0,0218
Berechnet auf 1 Mol. Bichromat	13,942	3,3782	49,947	5,692	51,246	5,4844
Nach 10 Stunden	0,0851	0,0335	0,2241	0,0337	0,2096	0,0334
Ber. auf 1 Mol. Am. Bichromat	21,455	8,445	56,44	8,487	52,73	8,403

Man muss also annehmen, dass das gebildete Chromoxyd der noch unzersetzte Ammoniumbichromat gleichsam einer isolierenden Schicht umhüllt, sodass eine vollständige Zersetzung auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht gelingt.

Graphisch gezeichnet stellt sich die Bildung des Wasser wie folgt dar:

Fig. 6.



Die Gewichtsmenge des aus 1 gr Ammoniumbichromat entstandenen Wassers entspricht:

oder es sind zersetzt:

Tabelle VII.

nach Stunden	% der Theorie		
	Anilin 182°	Nitrobenzol 205°	o-Nitrotoluol 216°
5	19,33	69,31	71,11
10	29,77	78,32	73,17

Die Werte, welche ich bei der Bestimmung von Wasser und Ammoniak mit einem Gemisch von Ammoniumbichromat mit 0,5 gr Aluminumpulver im Nitrobenzolbad erhielt, zeigen gute Übereinstimmung mit denen der Tab. VI. von der 3ten Stunde an gerechnet.

Tabelle VIII.

Zeit in Stunden	Angew.: 1,0020 gr $(NH_4)_2Cr_2O_7$		Auf 1 gr $(NH_4)_2Cr_2O_7$ berechnet	
	H_2O in gr	NH_3 in gr	H_2O in gr	NH_3 in gr
1.	0,0521	0,0043	0,0520	0,00429
2.	0,0508	0,0086	0,0507	0,00858
3.	0,0314	0,0035	0,0313	0,00349
4.	0,0221	0,0051	0,0221	0,00509
5.	0,0100	0,0000	0,00998	0,00000
6.	0,0081	0,0042	0,00808	0,00419

Man sieht hieraus, dass der Metallzusatz absolut keinen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausübt.

Darstellung des Methylaminbichromats.

5 gr schwefelsäure Chromsäure werden in 12 ccm Wasser gelöst und 4,9 gr Methylamin (33 %ig) zuge-

setzt. Nach ca. 8 Tagen kristallisieren rotbraune Kristalle aus, die man absaugt und auf einem Tonteller trocknet.

Abänderung der Quecksilberluftpumpe.

Zum Entnehmen der Gase aus den Zersetzungsröhren, musste ich die mir zur Verfügung stehende Quecksilberluftpumpe in einigem abändern. Bei dieser Pumpe endete die Fallröhre in einem geschlossenen Behälter, der das aus der Fallröhre kommende Quecksilber aufnahm, welches dann mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung der Fallröhr wieder zugeführt wurde. An Stelle dieses Behälters benützte ich eine 2-fach tubulierte Woulffe'sche Flasche von 500—600 ccm Inhalt, deren Boden in etwa halber Höhe abgesprengt war, gewissermassen als pneumatische Wanne.

Das Fallrohr F wurde unten umgebogen, und tauchte in das Quecksilber ein. Durch das Ansatzrohr a wurde das Quecksilber automatisch in die Höhe gehoben.

Sollte nun aus einer Zersetzungsröhre Gas entnommen werden, so wurde zunächst das betreffende Rohr an die Pumpe angeschlossen und evacuiert. Trat aus der Fallröhre F mit dem fallenden Quecksilber keine Luft mehr aus, so wurde ein mit Quecksilber gefülltes Endiometerrohr über das umgebogene Ende der Fallröhre gesetzt, und die Verbindung der Luftpumpe mit der das Gas enthaltenden Röhre hergestellt. Zum Ablesen des Gasvolumens setzt man die Röhre auf den Stopfen S auf, der mit der Niveaubirne in Verbindung steht, und stellt die Niveaus gleich.

Die Resultate meiner Untersuchungen kann ich folgendermassen zusammenfassen.

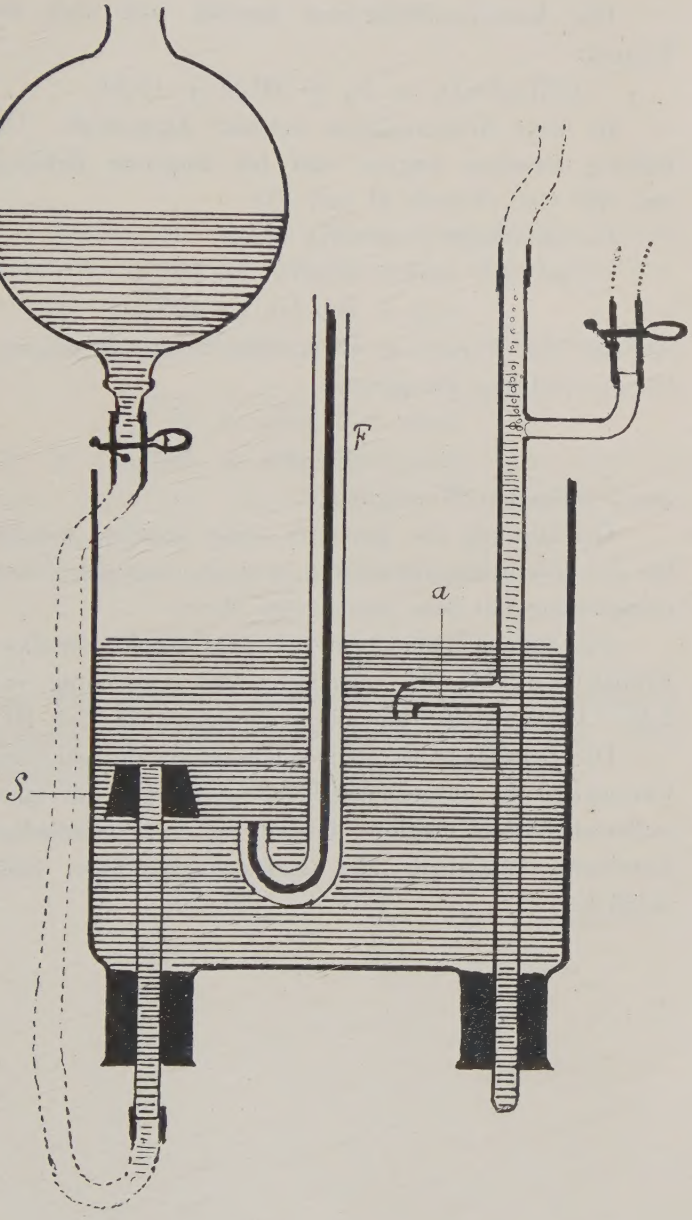


Fig. 7.

Das Ammoniumbichromat zersetzt sich nach der Formel:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3.$$

In einer Nebenreaktion entsteht Ammoniak. Die Bildung derselben beginnt erst bei längerem Erhitzen auf 182° Cel. (Tabelle II und VI).

Die allmählige Zersetzung liefert:

bei 205° nach 5 Stunden ca. 50 %
nach 7 Stunden ca. 72 %

des nach der Formel zu erwartenden Stickstoffvolumens, bei der gleichen Temperatur:

nach 5 Stunden ca. 70 %
nach 10 Stunden ca. 78 %

der berechneten Wassermenge.

Die Messung des gesamten Gasvolumens, welches bei der plötzlichen Zersetzung entsteht, zeigt gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Das Ammoniummonochromat geht durch 1 stündiges Erhitzen auf 111° Cel. quantitativ und Abspaltung von 2 Mol. Ammoniak in Ammoniumbichromat über (Tab. III).

Die Zersetzung ist ungleichmässig, da das gebildete Chromoxyd die unzersetzten Teile gleichsam mit einer isolierten Schicht umgibt. Deshalb ist eine vollständige Zersetzung unterhalb des Zersetzungspunktes nicht möglich.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Laboratorium der hiesigen Universität ausgeführt.

Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. F. Henrich

für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seinen mir stets in reichem Masse erteilten Rat meinen ehrenbietigsten Dank abzustatten.

Auch möchte ich an dieser Stelle

Herrn Professor Dr. H. Lenk

für seine gütige Unterstützung bei der mineralogischen Untersuchung der Gesteine meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Walter Eichhorn, wurde geboren am 24. April 1888 zu Offenbach a/M., als Sohn des verstorbenen Kaufmannes Ehrhard Eichhorn, evangelischer Konfession, und seiner Ehefrau Helene geb. Kugler. Nachdem ich Ostern 1906 die Oberrealschule zu Offenbach a/M. mit dem Reifezeugnis verlassen hatte, widmete ich mich in Marburg dem Studium der Chemie, woselbst ich im Mai 1908 das anorganische und organische Verbandsexamen bestand. Von Herbst 1908 bis Herbst 1909 genügte ich meiner einjährigen Dienstpflicht, und setzte nach ein semestrigem Studium an der Technischen Hochschule in München, im Herbst 1910 meine Studien in Erlangen fort. Dort erhielt ich vorstehende Arbeit als Promotionsarbeit.